

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148889
 (43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 H01L 21/027

(21)Application number : 04-303512
 (22)Date of filing : 13.11.1992

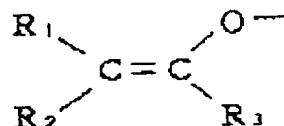
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (72)Inventor : KONDO SHUNICHI
 AOTANI NORIMASA
 UMEHARA AKIRA

(54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive type photosensitive compsn. having high photosensitivity and usable under light within a wide wavelength range.

CONSTITUTION: This positive type photosensitive compsn. contains a compd. (a) having at least two enol ether groups represented by the formula, a linear polymer (b) having an acid component and hydroxyl groups and a compd. (c) which is decomposed and generates an acid when irradiated with active light or radiation and the components (a) (b) are crosslinked with heat. In the formula each of R1-R3 is H, alkyl or aryl and two of them may bond to each other to form a satd. or olefinic unsatd. ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3206989
 [Date of registration] 06.07.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148889

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------|----------------|----------------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/039 | | | | |
| 7/004 | 5 0 3 | | | |
| 7/038 | | | | |
| H 0 1 L 21/027 | | | | |
| | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 3 0 1 R |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数1(全 46 頁) |

(21)出願番号 特願平4-303512

(22)出願日 平成4年(1992)11月13日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 青谷 能昌

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 梅原 明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

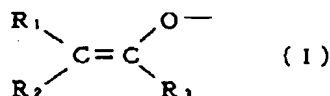
(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 高い感光性を有しかつ広範囲の波長光での使用が可能なポジ型感光性組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感光性組成物として、(a) 下記一般式 (I) で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物と、(b) 酸成分及び水酸基を有する線状高分子と、(c) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを配合し、かつ(a)成分と(b)成分とを熱により架橋させた。

【化1】



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素、アルキル基又はアリール基を表し、同一又は異なってもよく、また、それらの内の2つが結合して、飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

【特許請求の範囲】

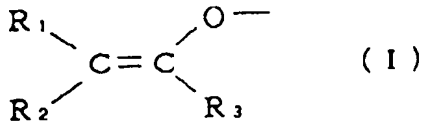
【請求項1】 (a) 下記一般式 (I) で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物、

(b) 酸成分及び水酸基を有する線状高分子、及び

(c) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物、

を含有し、かつ (a) 成分と (b) 成分とを熱により架橋させたことを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素、アルキル基又はアリール基を表し、同一もしくは異なってもよい。また、それらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷り、オーバーヘッドプロジェクター用図面、更には半導体素子の集積回路を製造する際に微細なレジストパターンを形成することが可能なポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷版等の用途において、活性光線により可溶化する、いわゆるポジティブに作用する感光性物質としては、従来オルトキノンジアジド化合物が知られており、実際平版印刷版等に広く利用されてきた。このようなオルトキノンジアジド化合物は、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記載されている。これらのオルトキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となることを利用したものであるが、いずれも十分な感度を示すものではなかった。これは、オルトキノンジアジド化合物を、光化学的に増感するのが困難であり、本質的にその量子効率が1を越えないことに起因する。また、これらの化合物を用いた平版印刷版等は、通常、プリンター等でパターン状に露光し、アルカリ現像液あるいは溶剤で露光部を除去することにより作製されるが、現像液、溶剤の濃度、温度、現像時間の影響を受け易く、感度に変化する（現像ラチチュードが狭い）等の問題があった。また、感光波長が固定化されるため、光源

適性が乏しく、白灯安全性付与等が困難であり、更にDeep UV 領域での吸収が大きいため、低波長光使用によるフォトレジストの解像力向上を目的とした用途には適さない。これらの欠点を克服するために、例えば特公昭48-12242号、特開昭52-40125号、米国特許第4,307,173号などの各公報及び明細書に記載の方法が試みられているが、いずれも不十分な改良に留まっている。

【0003】最近、オルトキノンジアジド化合物に替わる新規ポジ型感光性材料の開発を目的として、いくつかの提案がなされている。その一つとして、例えば特公昭56-2696号公報に記載されているオルトカルビノールエステル基を有するポリマー化合物が挙げられる。しかし、この場合においても十分な感度が得られなかった。一方、半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法として、フォトレジストを利用して作成する方法が一般に行われているが、半導体素子等の高密度化、高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、これらのフォトレジストの主流はネガ型からポジ型に推移している。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像力、ドライエッチング耐性に優れることから、例えば、ジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁（1976年）等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現在広く使用されている。しかしながら、近年電子機器の多様化、高感度化に伴い、更に高密度ならびに高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。これらの要求に対し、従来のオルトキノンジアジド感光物に、アルカリ可溶性を付与したポリシロキサン又はポリシルメチレン等のシリコンポリマーを組み合わせた感光物、例えば特開昭61-256347号、同61-144639号、同62-159141号、同62-191849号、同62-220949号、同62-229136号、同63-90534号、同63-91654号等の各公報に記載の感光性組成物、特開昭62-136638号公報記載のポリシロキサン／カーボネートのブロック共重合体に有効量のオニウム塩を組み合わせた感光性組成物が開示されている。しかしながら、これらのシリコンポリマーはアルカリ可溶性の機能付与等の為にその製造が著しく困難となり、また経時安定性も十分ではなかった。

【0004】また、最近従来のキノンジアジドに代わるポジ型の感光材料として、光により酸を発生する化合物及び酸により加水分解等を生じアルカリ水に対する溶解度に変化する化合物、必要に応じてバインダー樹脂等を含有する組成物が報告されている。例えば露光で発生した酸により、特定の低分子量又は高分子量のアセタール

及びヒドロキシル又はアミン成分として芳香族化合物を含有するO、N-アセタール（米国特許第3,779,778号）及びオルトエステル及びアミドアセタール（西ドイツ国特許公開公報第2610842号）を分解してポジ画像を形成させる方法を挙げることができる。更に同様の方法によりポジ画像を形成させる方法は、特開昭64-33546号、同第48-89003号、同第51-120714号、同第53-133429号、同第55-126236号、同第53-133428号、同第55-12995号、同第57-31674号、同第57-31675号、同第57-37347号、同第62-215947号、特開平1-106040号、特開平1-106041号公報に記載されている。しかしながら、これらの組成物はいずれも感度が低いか未露光部と露光部との溶解度の差が小さいかあるいはポジ画像のパターンの形状に問題があり、実用に供されるまでには至っていない。また、酸分解性化合物として、エノールエーテル基を含有した化合物を用い、同様の方法でポジ画像が形成できることは、特開昭62-45971号公報に記載されている。しかしながら、この場合にも感度が低く、かつ未露光部と露光部との溶解度の差が小さいため、限られた条件でしか鮮明なポジ画像を得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するための新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。即ち、高い感光性を有し、かつ広範囲の波長光での使用が可能である新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。更なる本発明の目的は、露光部と未露光部との溶解性の差が大きく、現像ラチチュードの高いポジ型感光性組成物を提供することにある。

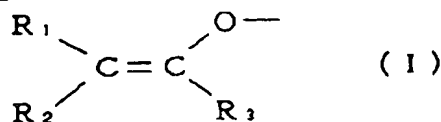
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、オルトキノンジアジドに代わる新規なポジ型感光性組成物の探索を行った結果、2個以上のビニルエーテル基等のエノールエーテル基を含有する化合物と、例えば水酸基含有アクリル樹脂とを溶媒で希釈調製し、支持体上に塗布乾燥した場合、乾燥熱で上記成分が効果的に熱架橋し、アルカリ水溶液、溶剤等に不溶となること、更にこの熱架橋部は酸の存在化で効率よく加水分解して、可溶化することを見だし、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、(a) 下記一般式(I)で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物と、(b) 酸成分及び水酸基を有する線状高分子と、(c) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを含有し、(a) 成分と(b) 成分とを熱により架橋させたことを特徴とするポジ型感光性組成物であり、紫外線、可視光線、電子線又はX線に対し高い

感光性を示し、かつ広い現像条件で鮮明なポジ画像の形成が可能な感光性組成物に関する。

【0007】

【化2】

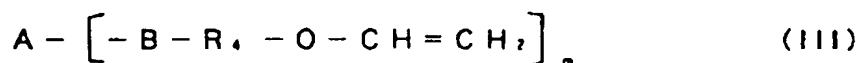
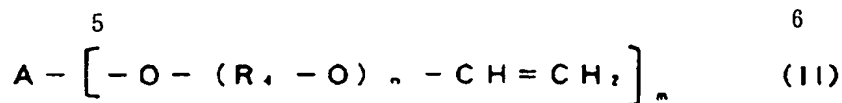


【0008】式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素、アルキル基又はアリール基を表し、同一もしくは異なっているもよい。また、それらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明は、上記(a)、(b)及び(c)の三成分からなるポジ型感光性組成物があるが、成分(a)のエノールエーテル基含有化合物と成分(b)の線状高分子とが熱的に架橋構造を作ることにより第一の特徴がある。まず、本発明の成分(a)のエノールエーテル基含有化合物について説明する。一般式(I)のエノールエーテル基において、 R_1 、 R_2 及び R_3 がアリール基の場合、一般に4~20個の炭素原子を有し、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノアシル基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基又はハロゲン原子により置換されている。よい。 R_1 、 R_2 及び R_3 がアルキル基を表す場合には、炭素数1~20の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、オキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基により置換されていてもよい。また、 R_1 、 R_2 及び R_3 のいずれか2つが結合してシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を形成する場合には通常3~8、好ましくは5又は6個の環員を表す。本発明において、一般式(I)で示されるエノールエーテル基のうち、好ましいのは、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうちひとつがメチル基、もしくはエチル基で、残りが水素原子であるエノールエーテル基、更に好ましいのは R_1 、 R_2 及び R_3 がすべて水素であるビニルエーテル基である。本発明では2つ以上のエノールエーテル基を含有する種々の化合物を使用することができるが、これらは大気圧下で60℃以上の沸点を有する化合物であり、成分(a)の好ましい化合物としては、下記一般式(II)又は(III)で示すビニルエーテル化合物が挙げられる。

【0010】

【化3】



【0011】ここで、Aはm価のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示し、Bは-CO-O-、-NHCOO- 又は -NHCONH- を示し、R₄は炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、nは0又は1～10の整数、mは2～6の整数を示す。一般式(II)で示される化合物は例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。具体例としてエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペン

10

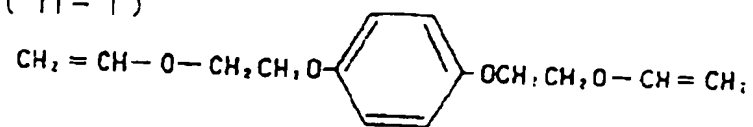
20

タエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル、1,2-ジ(ビニルエーテルメトキシ)ベンゼン、1,2-ジ(ビニルエーテルエトキシ)ベンゼン、並びに以下の一般式(II-1)～(II-41)で示される化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

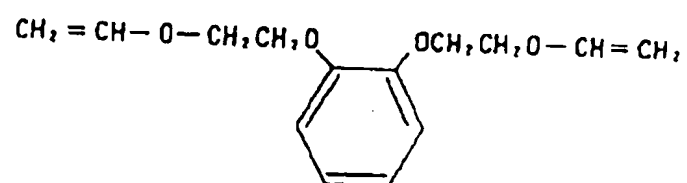
【0012】

【化4】

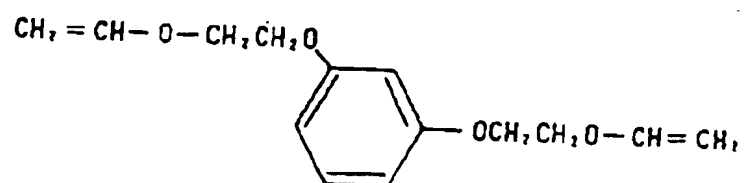
7
(11-1)



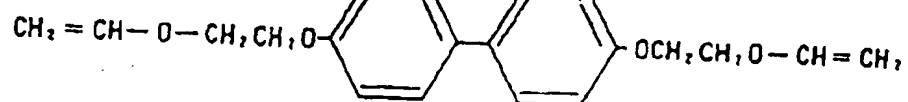
(11-2)



(11-3)



(11-4)

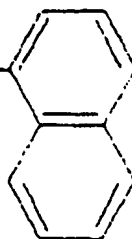


【0013】

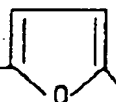
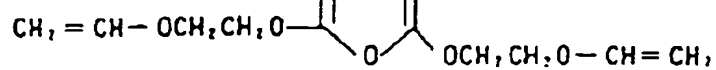
【化5】

9
(11 - 5)

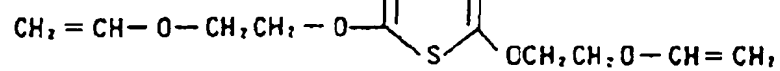
10



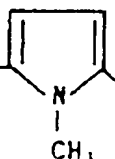
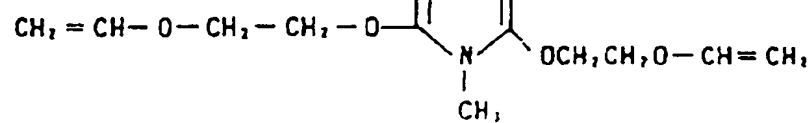
(11 - 6)



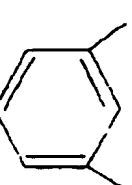
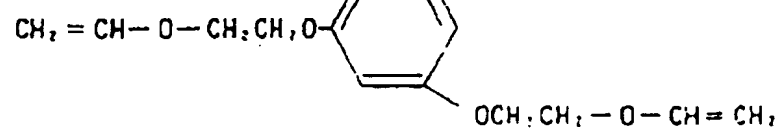
(11 - 7)



(11 - 8)



(11 - 9)

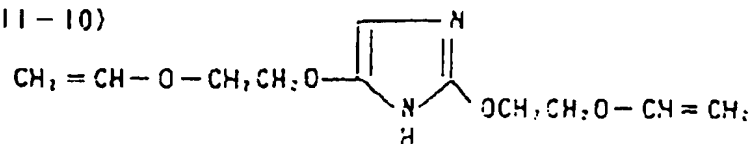


【0014】

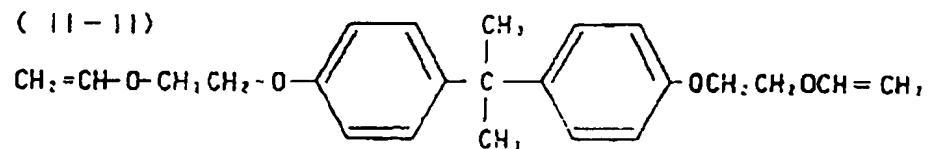
【化6】

11
(11-10)

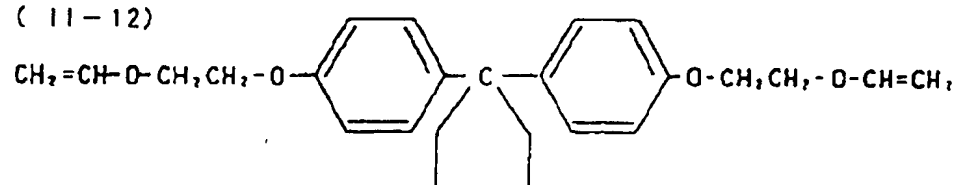
12



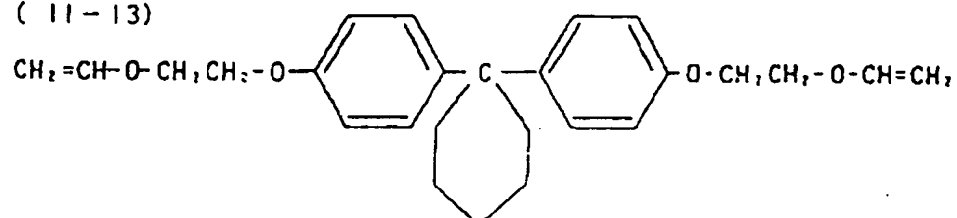
(11-11)



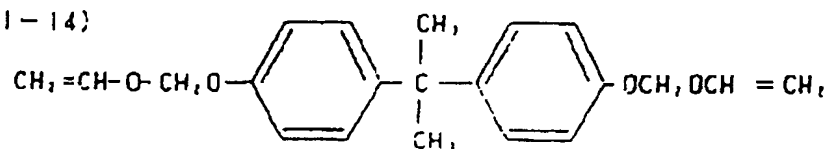
(11-12)



(11-13)



(11-14)



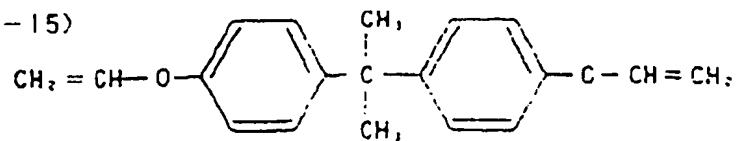
【0015】

【化7】

(8)

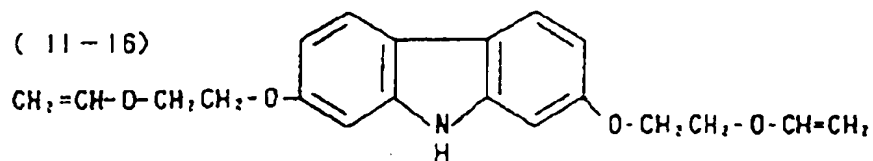
特開平6-148889

13
(11-15)

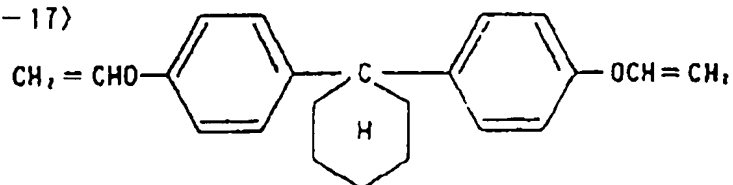


14

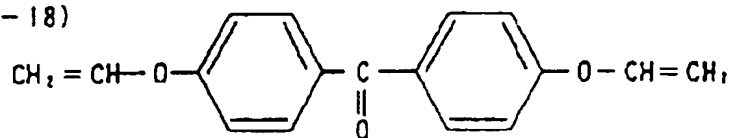
(11-16)



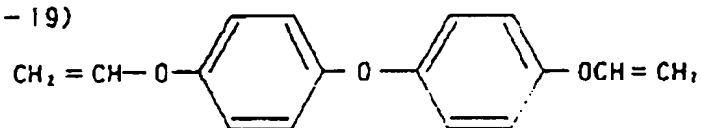
(11-17)



(11-18)



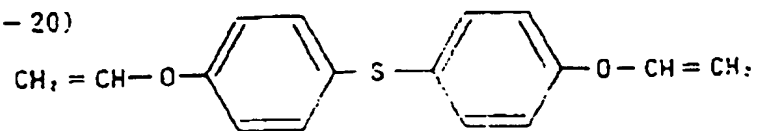
(11-19)



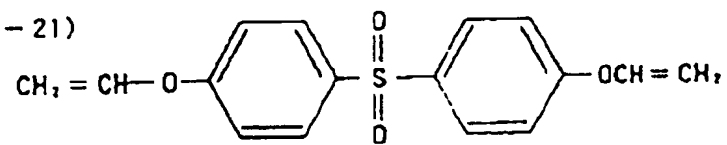
【0016】

【化8】

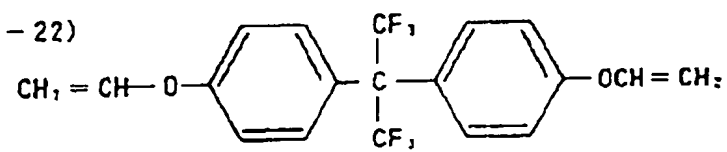
15
(11-20)



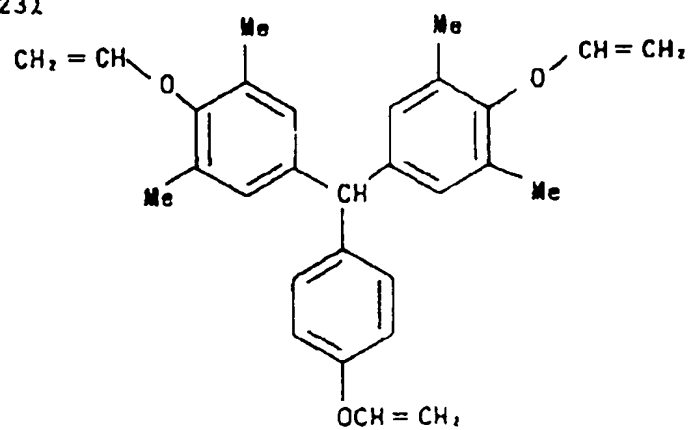
(11-21)



(11-22)



(11-23)

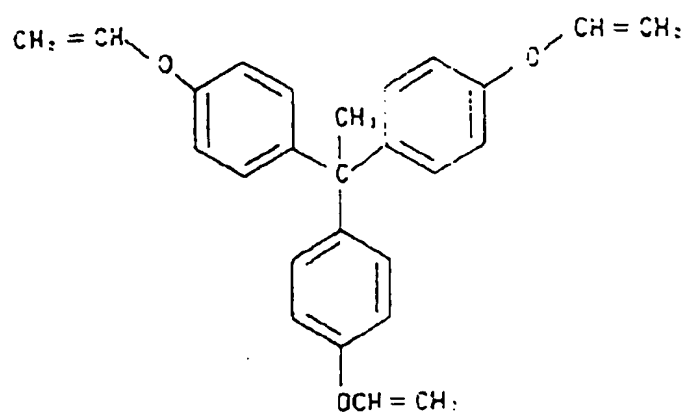


(10)

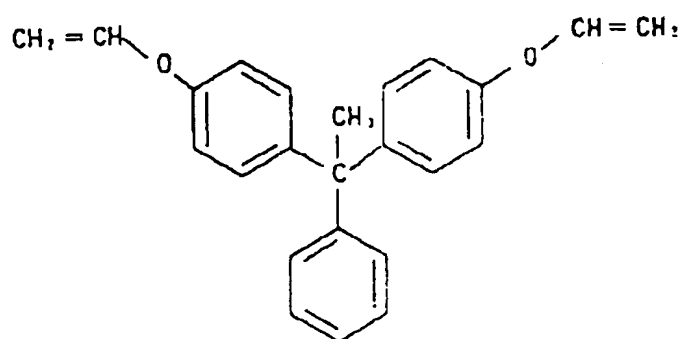
特開平6-148889

17
(11-24)

18



(11-25)

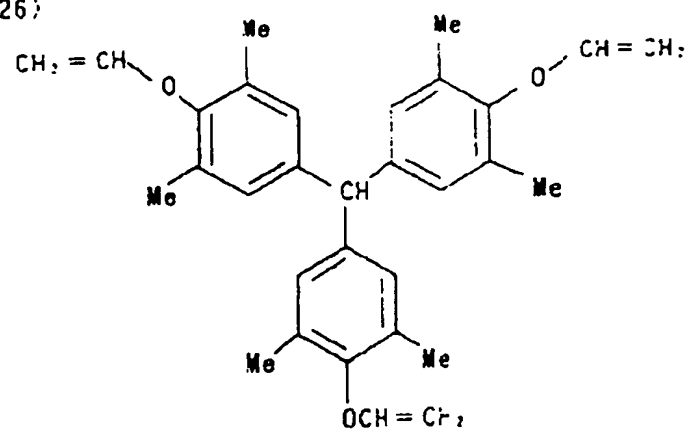


【0018】

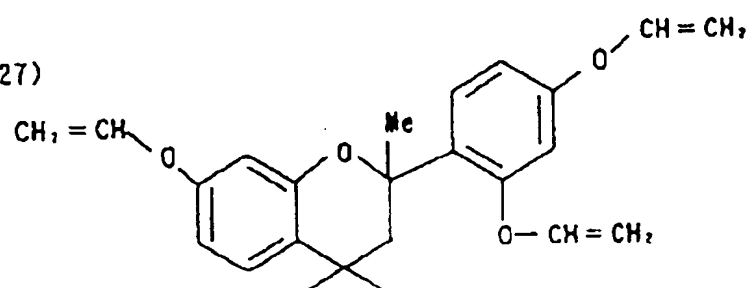
【化10】

19
(11-26)

20



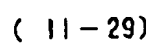
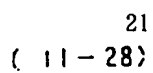
(11-27)



【0019】

【化11】

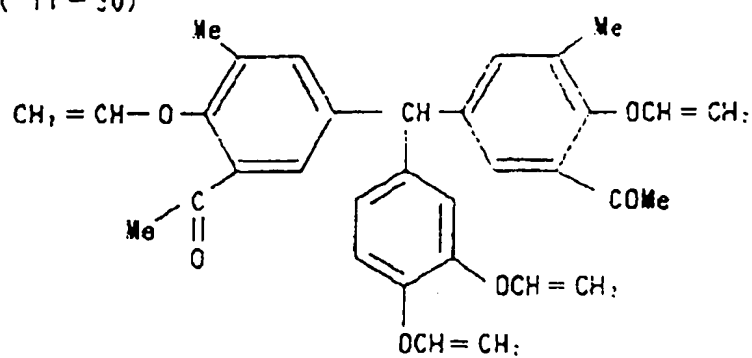
特開平 6-148889



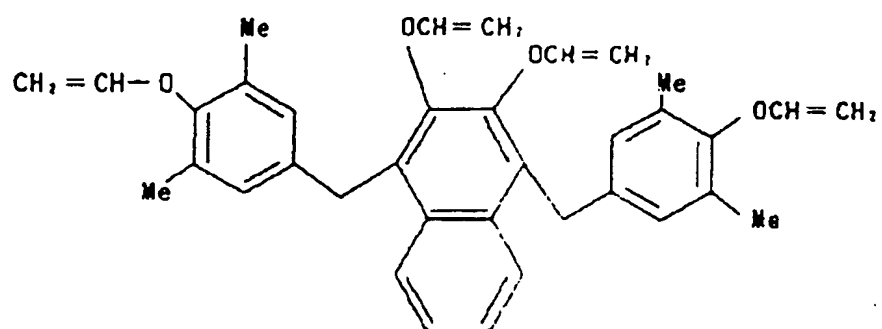
30 【化 1 2】

23
(11-30)

24



(11-31)



【0021】

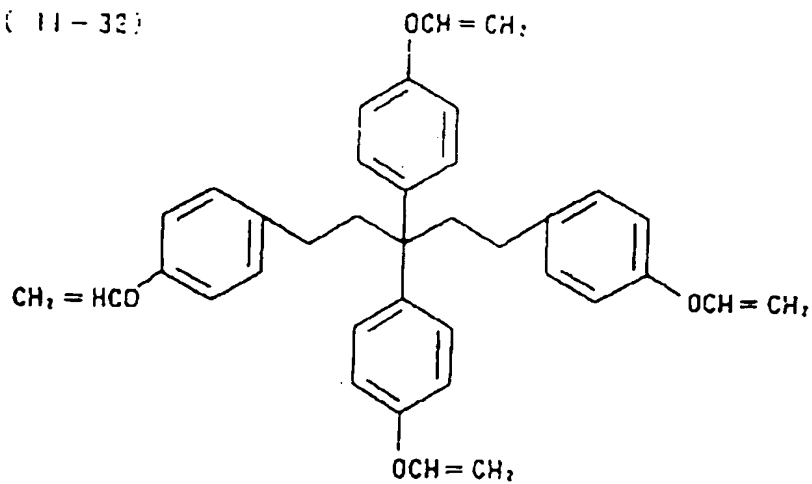
【化13】

(14)

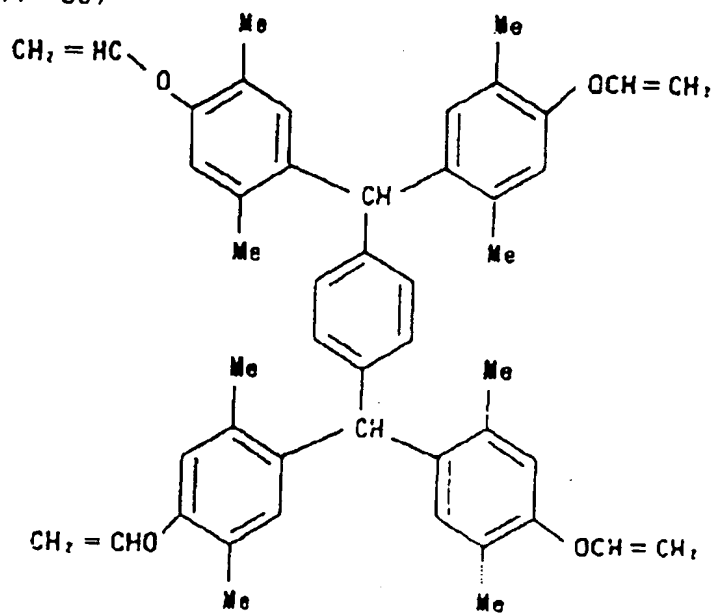
特開平6-148889

25
(11-32)

26



(11-33)

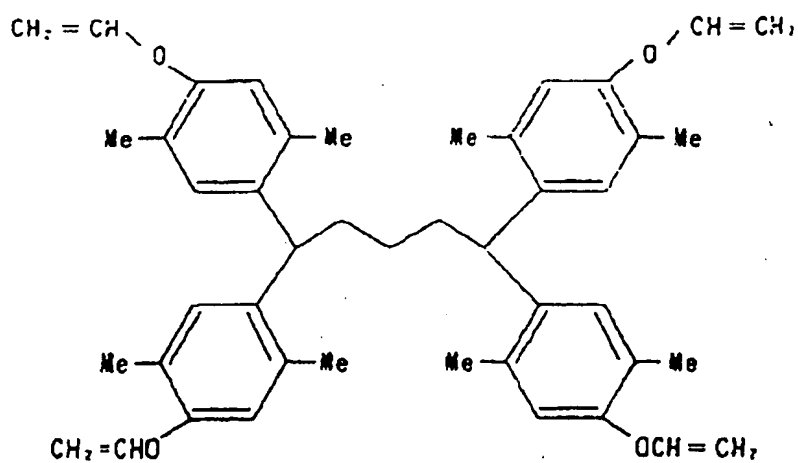


【0022】

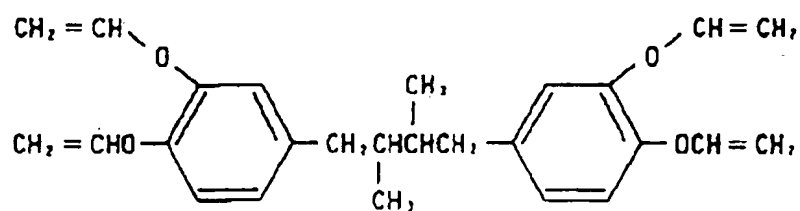
【化14】

27
(11-34)

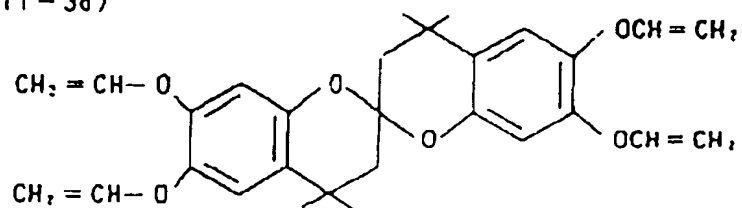
28



(11-35)



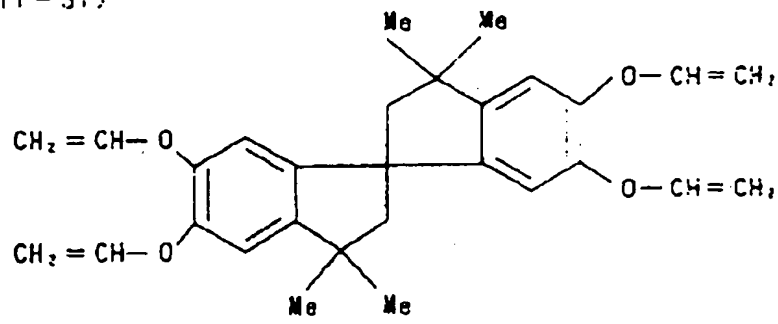
(11-36)



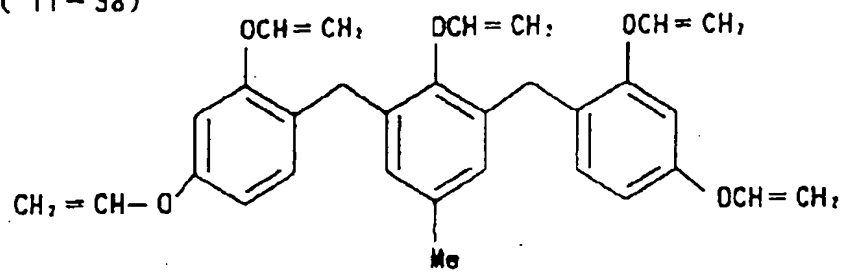
【0023】

【化15】

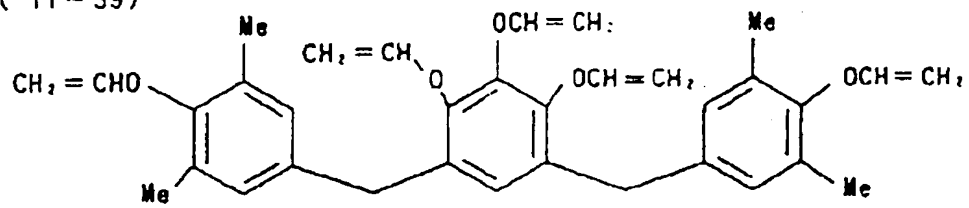
(11-37)



(11-38)



(11-39)



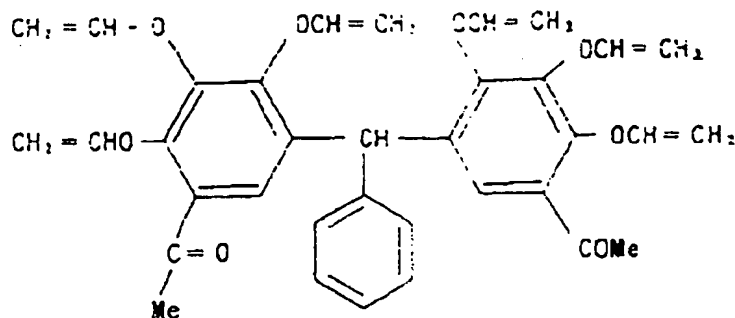
【0024】

【化16】

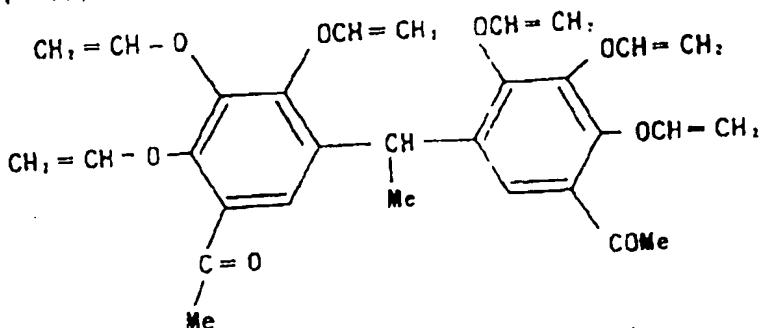
31

32

(11-40)



(11-41)

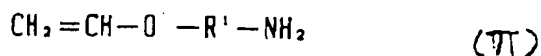
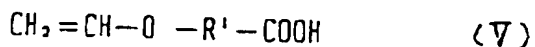
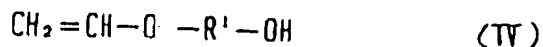


【0025】一方、一般式 (III) (B=CO-O-の場合) で示される化合物は多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。具体例としてはテレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。更に本発明において好適に用いられるビニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式 (IV)、

(V) 又は (VI) 等で示される活性水素を有するビニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるビニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0026】

【化17】



【0027】ここで、R' は炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示す。イソシアナート基を含有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック (大成社刊、1981年発行) に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1, 5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。

【0028】上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有ビニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にビニルエーテル基をもつ種々の化合物ができる。下記に本発明に使用されるビニルエーテル基をもつ化合物の例を列举するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0029】

【化18】

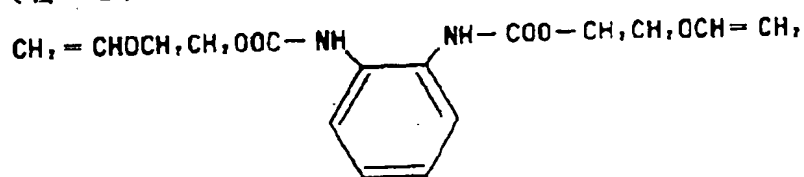
33

34

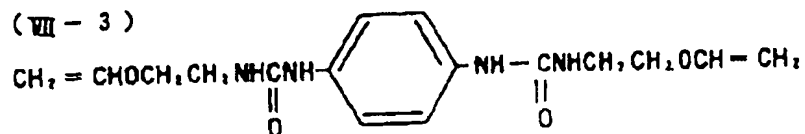
(VII-1)



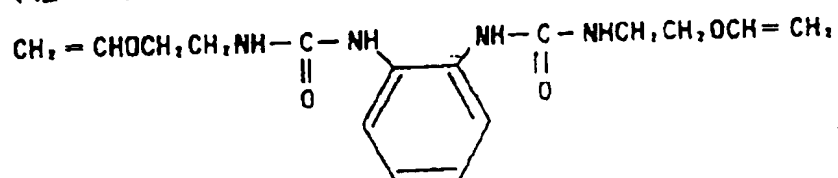
(VII-2)



(VII-3)



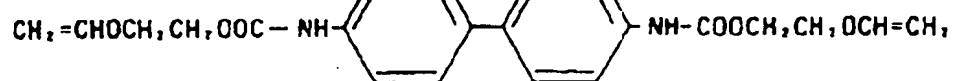
(VII-4)



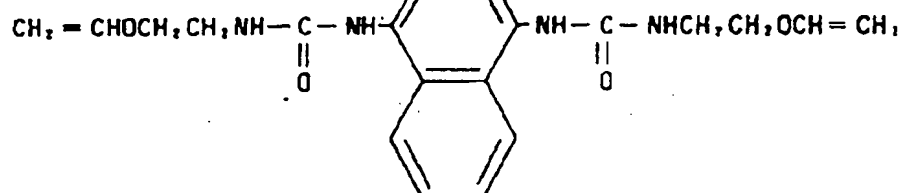
35

36

(VII-5)



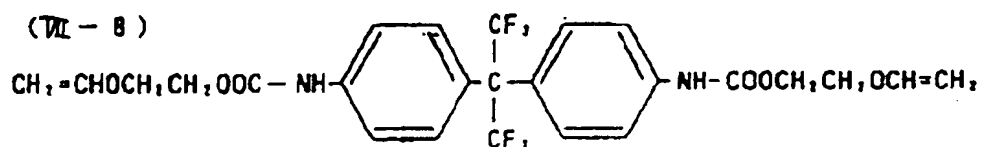
(VII-6)



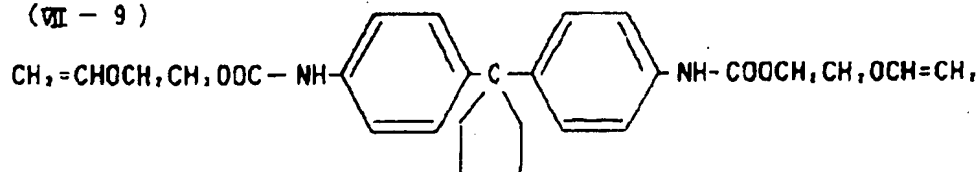
(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)



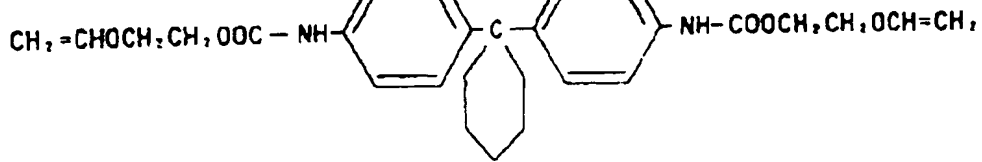
【0031】

【化20】

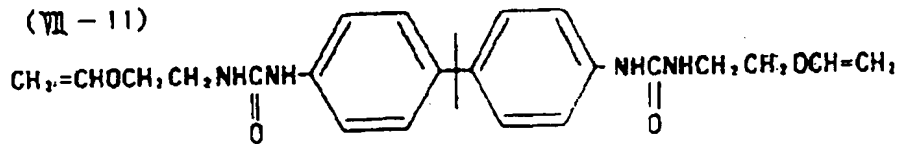
37

38

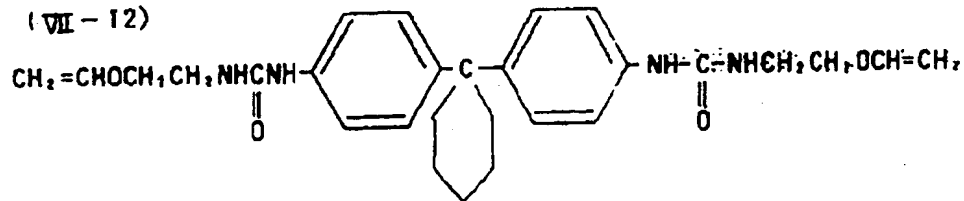
(VII-10)



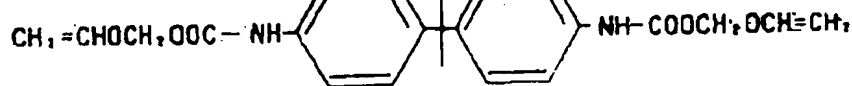
(VII-11)



(VII-12)



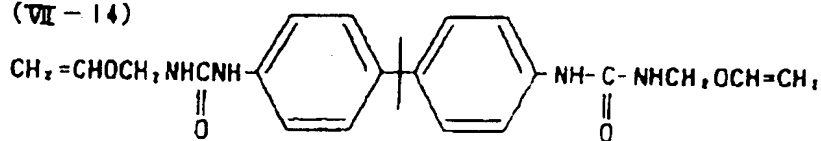
(VII-13)



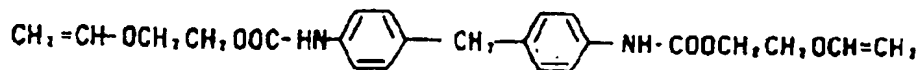
【0032】

* * 【化21】

(VII-14)



(VII-15)



【0033】以上述べてきたビニルエーテル基を少なくとも2個含有する化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中のビニルエーテル基を含有する化合物の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1~80重量%、好ましくは5~50重量%の範囲である。本発明で使用する酸性分及び水酸基を有する線状高分子(b)は、エノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物(a)と熱的に架橋し、その架橋部が酸により効率よく分解するものであれば任意に選択して用いることができる。上記線状高分子は一般に線状高分子を得る公知の方法により合成できるが、例えば、酸性分、好ましくはカルボン酸基、ス

ルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等を有するビニルモノマーと水酸基を有するビニルモノマーとを共重合することによって得ることができる。必要に応じて、更に他のビニルモノマーを共重合させても良い。酸性分を含有するビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、p-ビニル安息香酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニル桂皮酸、マレイン酸モノメチルエーテル、マレイン酸モノエチルエーテル等が挙げられる。

【0034】水酸基を含有するビニルモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒ

ドロキシエチルメタクリレート、p-2-ヒドロキシエチルスチレン、N-(2-ヒドロキシエチル)マレイミド、p-ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等が挙げられる。上記モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、スチレン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ビニルベンゾエート、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、酢酸ビニル、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルホスホニルメタクリルアミド、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン等を挙げることができる。酸性分を含有するビニルモノマーと、水酸基を含有するビニルモノマーと、他の共重合可能なモノマーの好ましい共重合比としては、重量%で、5~80:2~80:0~97の範囲である。

【0035】これらの線状高分子は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中の線状高分子の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1~95重量%、好ましくは20~90重量%の範囲である。線状高分子の分子量は、一般に1,000~1,000,000、好ましくは1,500~200,000である。また、本発明に使用される線状高分子としては、上記の様に一つの線状高分子鎖に酸成分と水酸基とをもつものが好ましいが、特定の現像溶媒では、同様の効果を酸成分を有する線状高分子と水酸基を有する線状高分子との混合物において得ることもできる。本発明で使用する活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物、及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0036】例えば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号の明細書、特願平3-140140号の明細書等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号の明細書又は公報等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、【0037】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の明細書又は公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)。【0038】D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collinset al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号の明細書又は公報等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、【0037】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の明細書又は公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)。

ello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、

【0037】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の明細書又は公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)。

【0038】D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collinset al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号の明細書又は公報等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、

lymer Preprints Japan, 38(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号の公報又は明細書等に記載のイミノスルフォネート等に代表される、光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0039】またこれらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-1460387、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号の明細書又は公報等に記載の化合物を用いることができる。

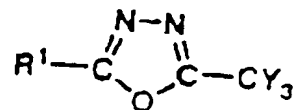
【0040】更に、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用

いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (VIII) で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式 (IX) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0041】

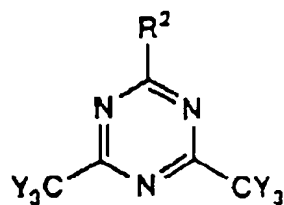
【化22】



(VII)

【0042】

【化23】

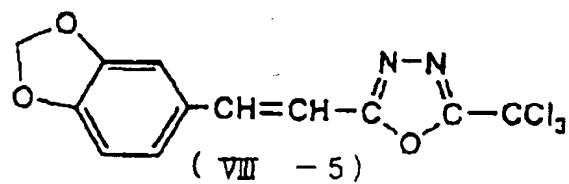
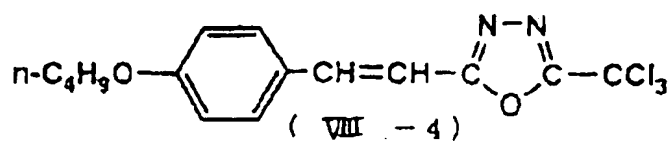
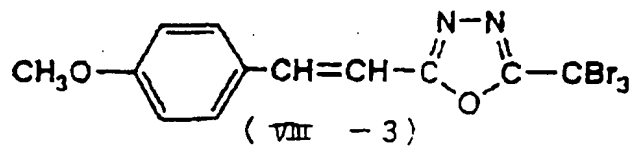
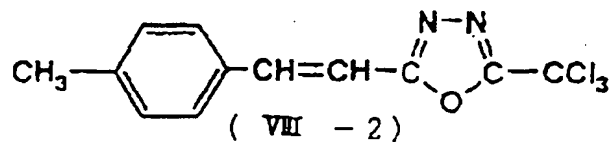
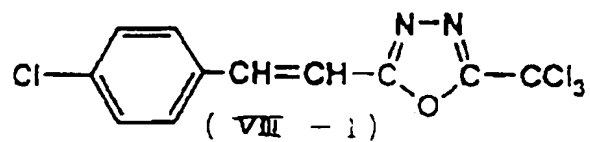


(IX)

【0043】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基又はアルケニル基であり、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基又は-CY₃を表す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。上記オキサゾール誘導体 (VIII) 及びS-トリアジン誘導体 (IX) の具体例としては、以下のVIII-1～8及び化合物IX-1～10を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

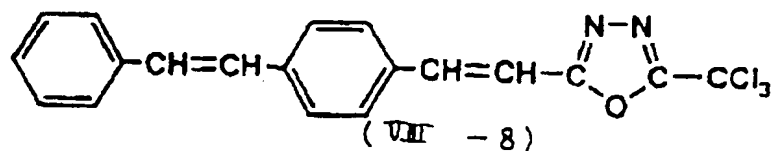
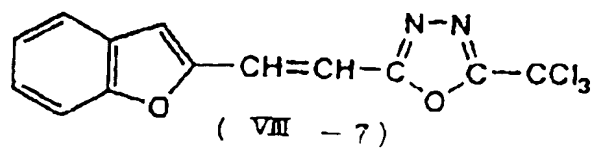
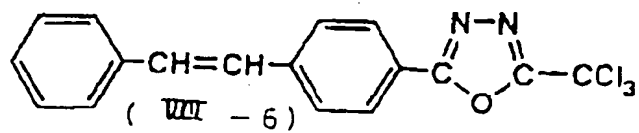
【0044】

【化24】



【0045】

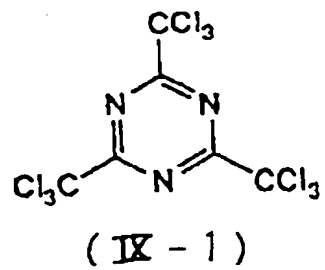
* * 【化25】



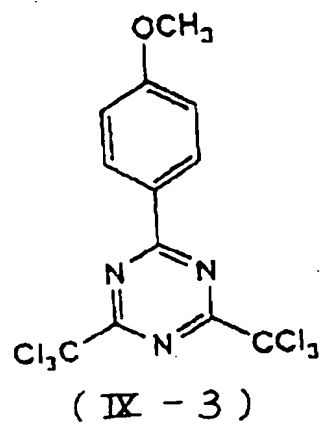
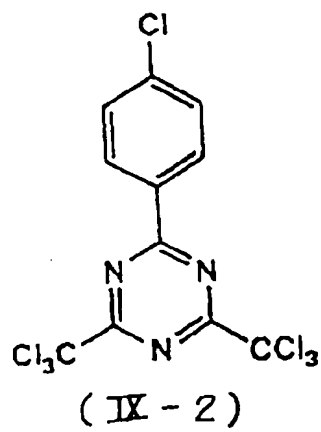
【0046】

【化26】

45



46

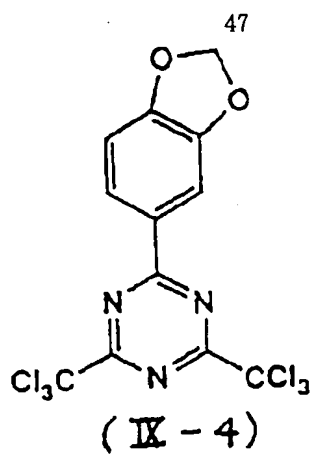


【0047】
【化27】

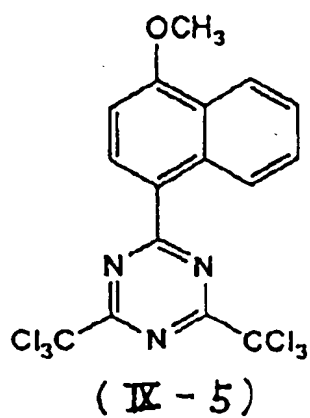
30

【0048】

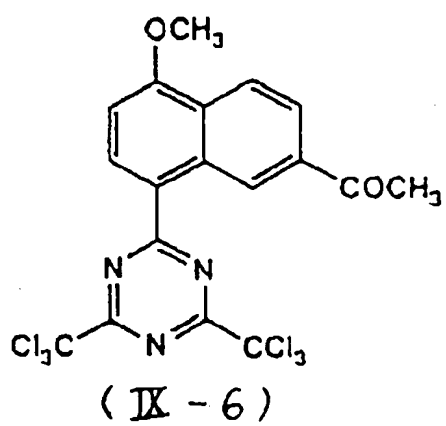
【化28】



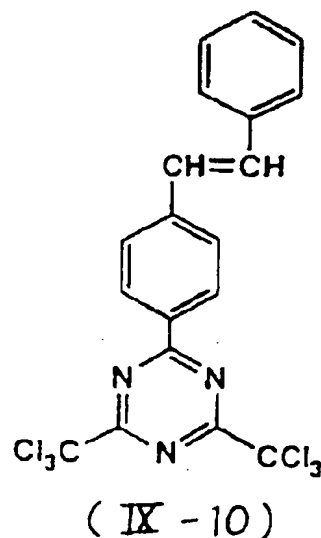
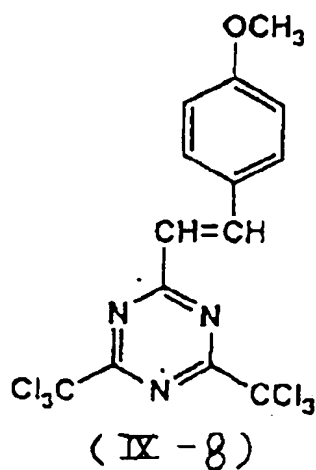
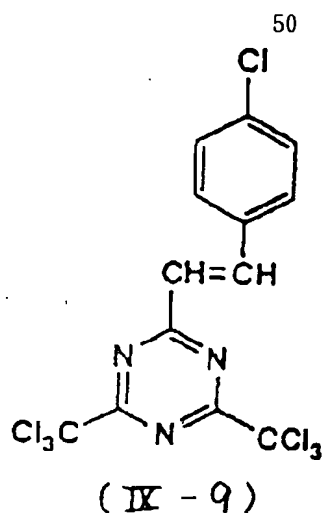
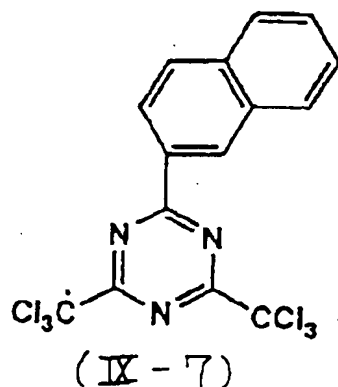
10



20



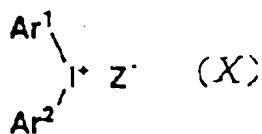
30



【0049】(2) 下記一般式(X)で表されるヨードニウム塩又は下記一般式(XI)で表されるスルホニウム塩。

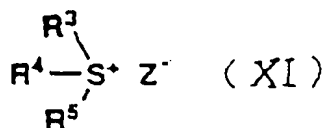
【0050】

【化29】



【0051】

【化30】



【0052】式中、Ar¹及びAr²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基として

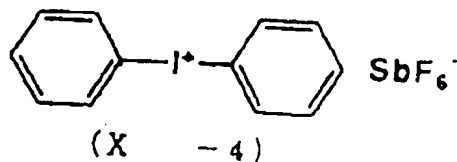
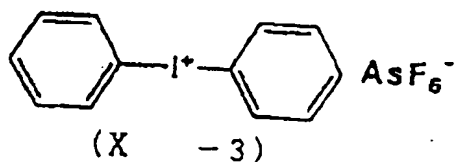
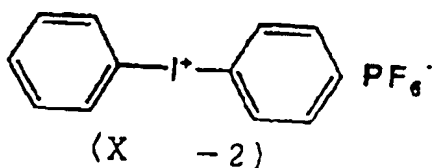
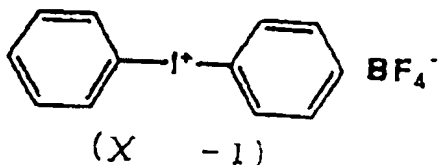
は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。R³、R⁴及びR⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基又はアリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基又はそれらの置換誘導体である。好ましい置換基は、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。Z⁻は対アニオンを示し、例えば BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BPh₄⁻、(Ph=フェニル)、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

51

【0053】また、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうちの2つ並びに Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ単結合又は置換基を介して結合してもよい。一般式 (X) 及び (XI) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532 (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. B. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号の明細書又は公報等に記載の方法により合成することができる。一般式 (X) 及び (XI) のオニウム化合物の具体例としては、以下に示す化合物 X-1~22 及び XI-1~34 が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0054】

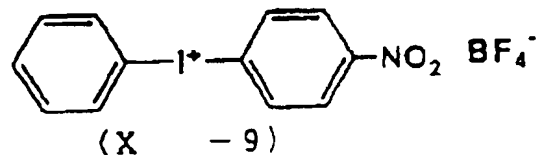
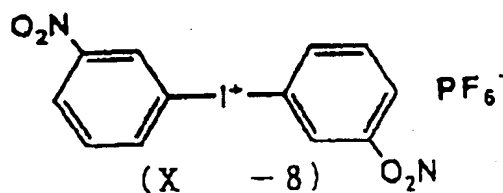
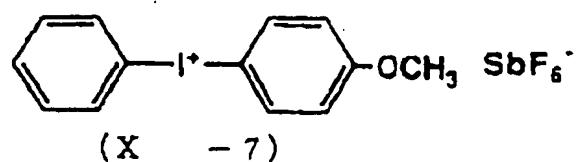
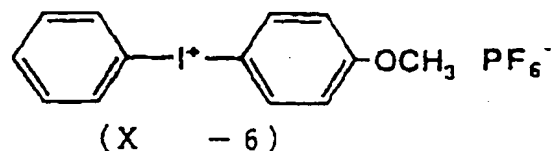
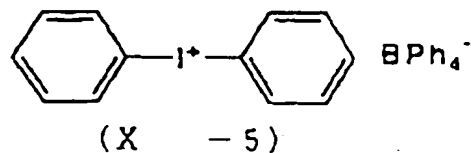
【化31】



52

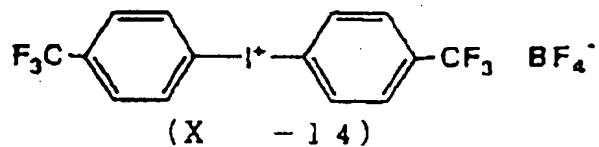
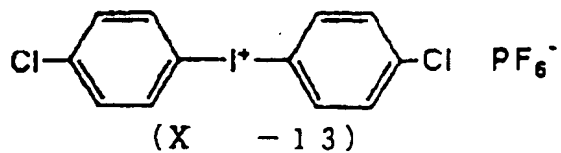
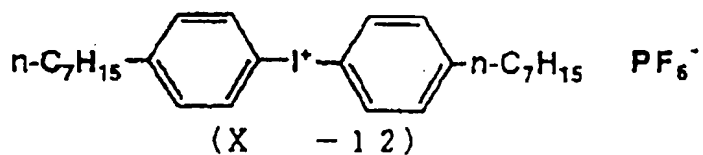
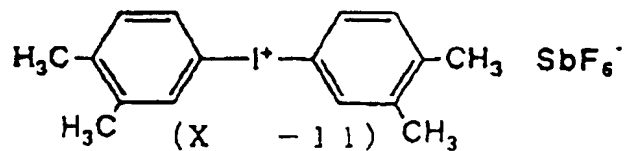
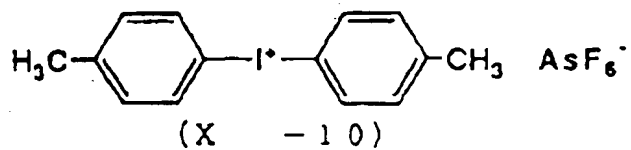
【0055】

【化32】



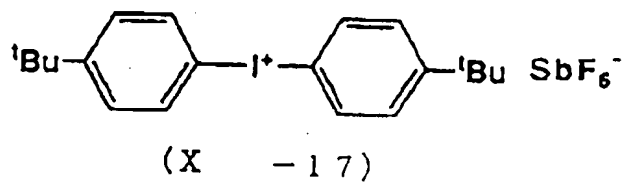
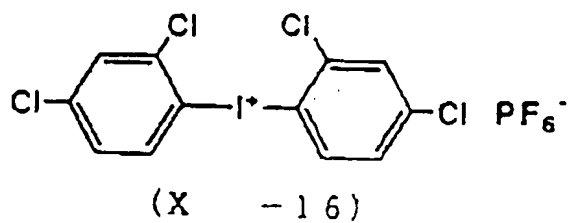
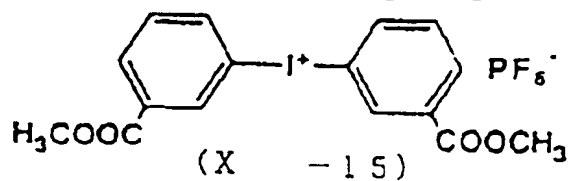
【0056】

【化33】



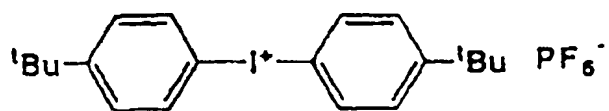
【0057】

* * 【化34】



【0058】

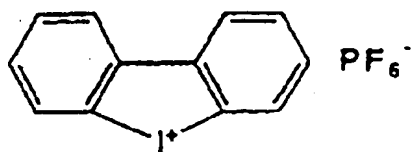
【化35】



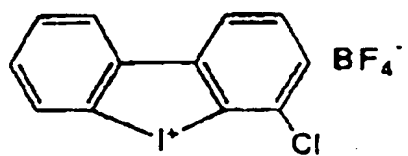
(X - 18)

*【0059】

【化36】



(X - 19)

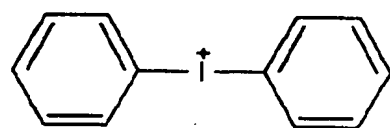


(X - 20)

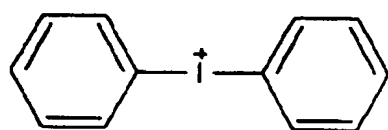
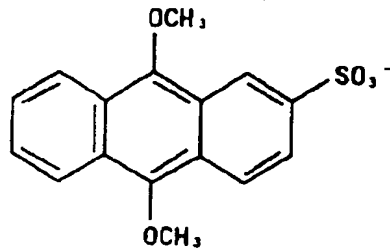
10

20

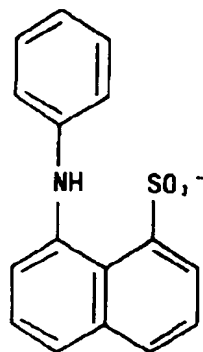
*



(X - 21)

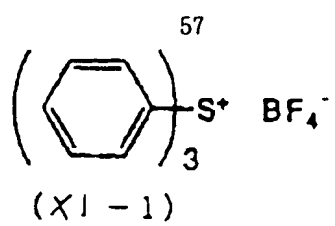


(X - 22)

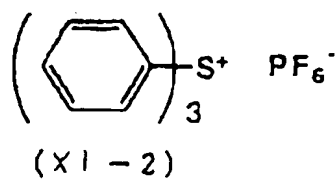


【0060】

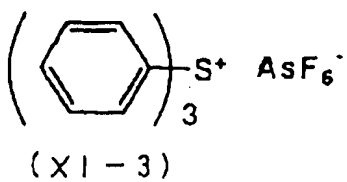
【化37】



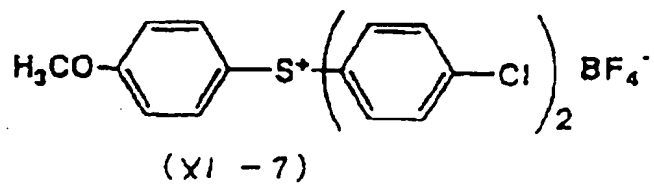
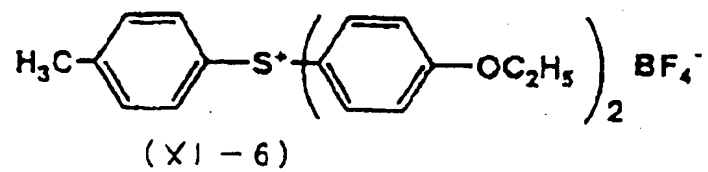
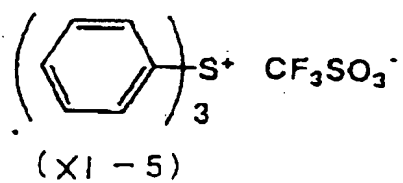
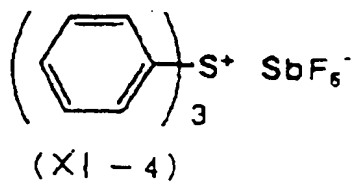
【0061】
【化38】



10

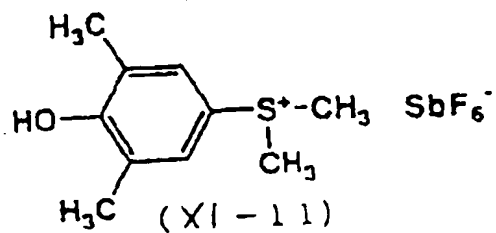
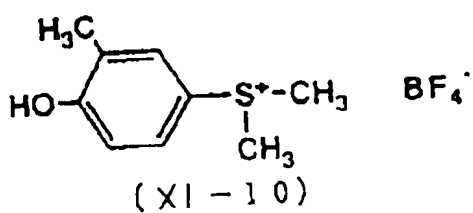
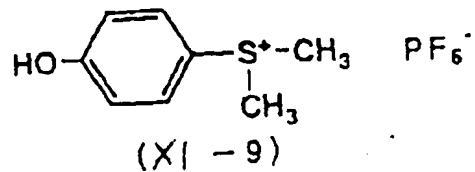
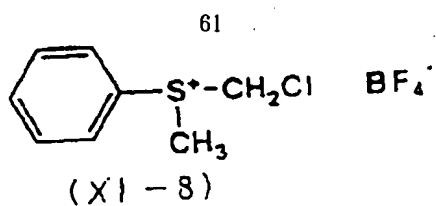


20

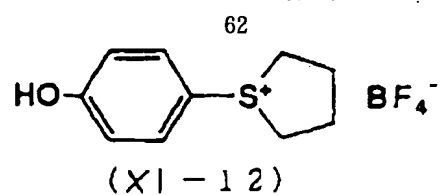


【0062】

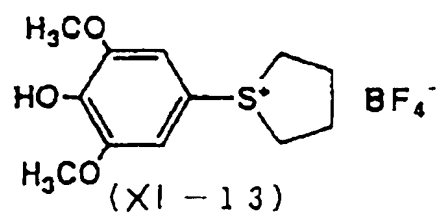
【化39】



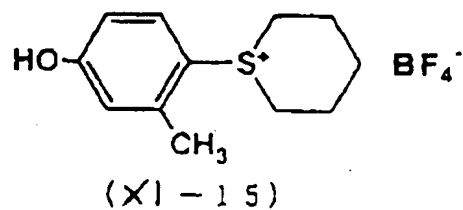
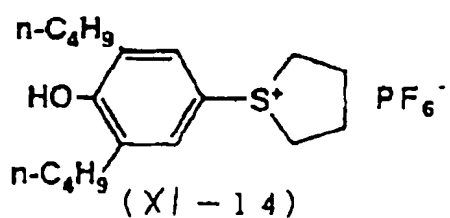
【0063】
【化40】



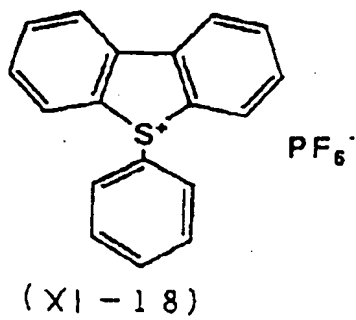
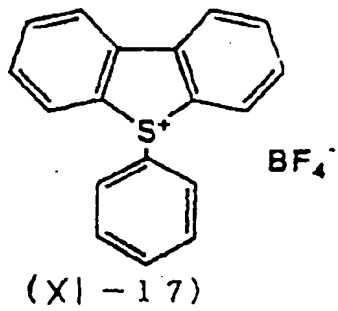
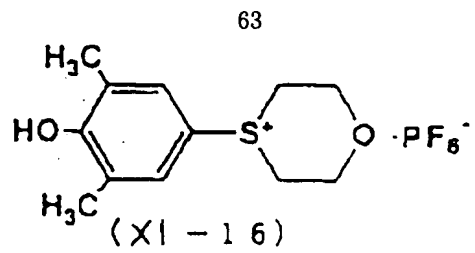
10



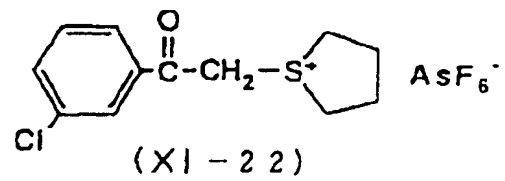
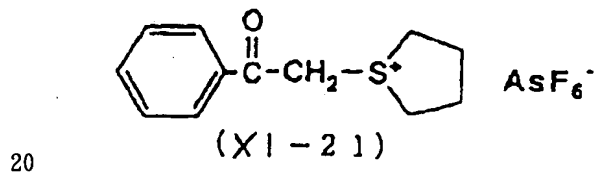
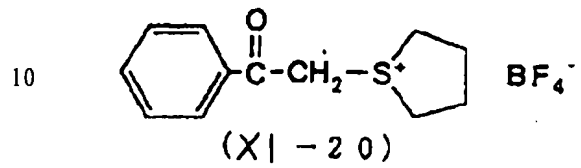
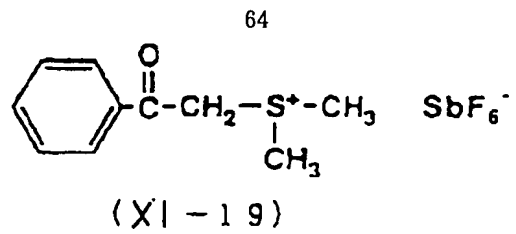
20



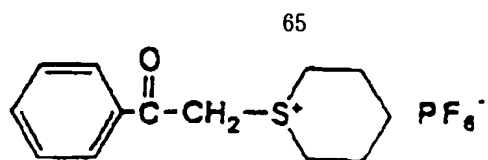
30 【0064】
【化41】



【0065】
【化42】



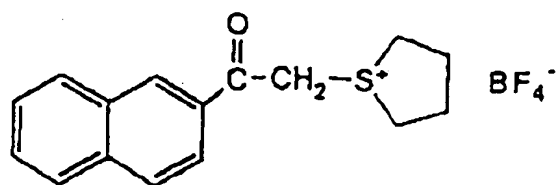
30 【0066】
【化43】



(X1-23)

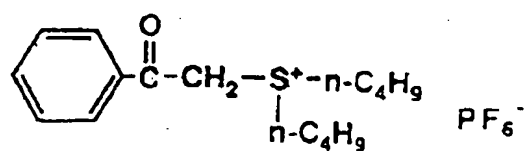
【0067】

【化44】



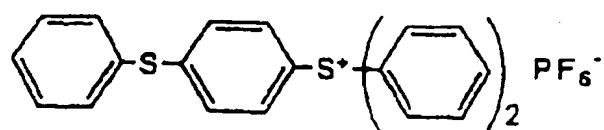
(X1-24)

10



(X1-25)

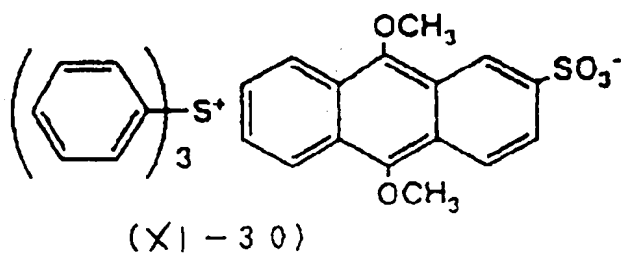
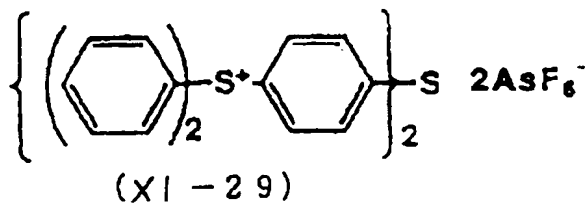
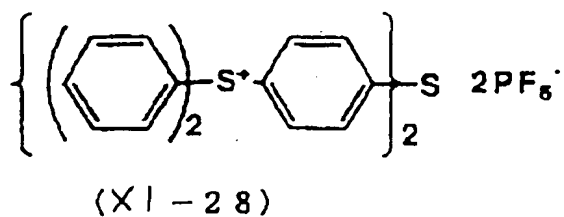
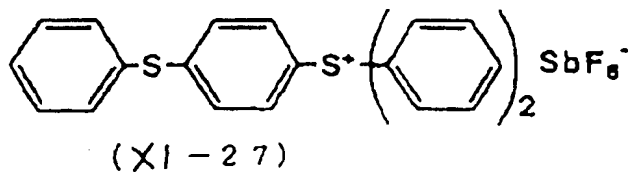
20



(X1-26)

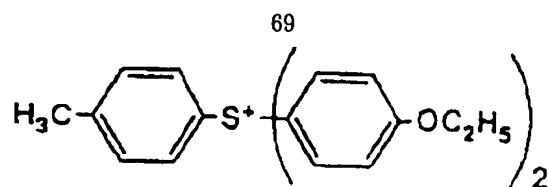
67

68

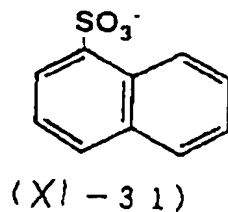


【0068】

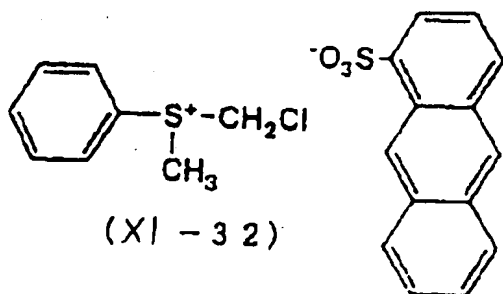
【化45】



*【0069】
【化46】

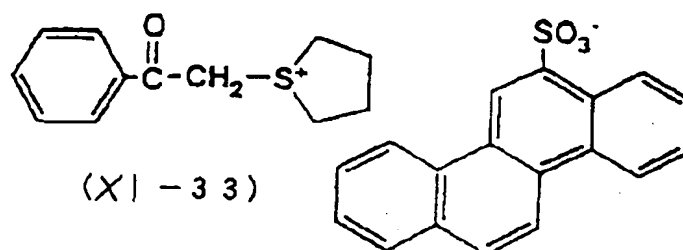


10

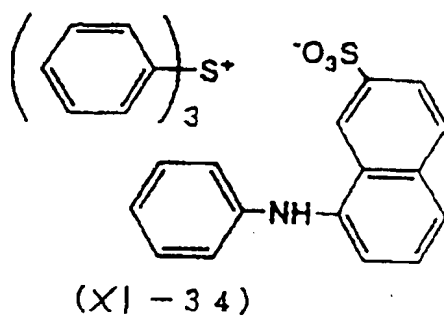


(X1-32)

20



(X1-33)

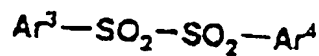


(X1-34)

【0070】 (3) 下記一般式 (XII) で表されるジスルホン誘導体又は下記一般式 (XIII) で表されるイミノスルホネート誘導体。

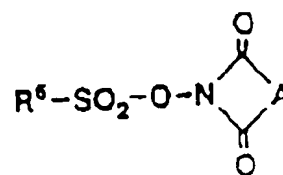
【0071】

【化47】



(XII)

【化48】



(XIII)

【0072】

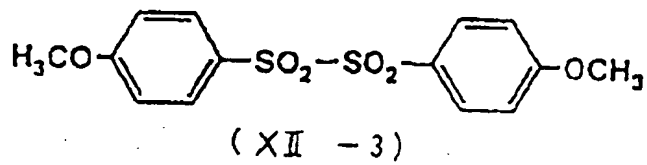
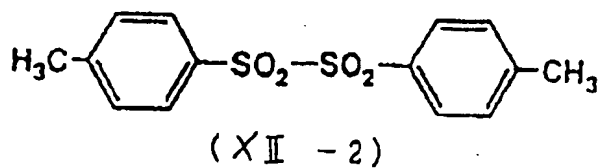
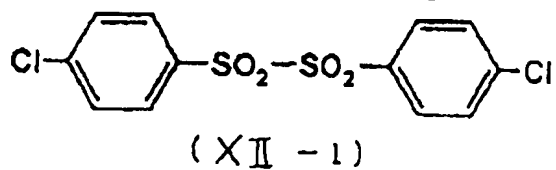
【0073】 式中、Ar³及びAr⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶は置換もしくは未

置換のアルキル基又はアリール基を表す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニル基又はアリーレン基を示す。一般式 (XII) 及び (XIII) で示される化合物の具体例としては、以下に示す化合物 XII - 1 ~ 1 *

* 2 及び XIII - 1 ~ 1 2 が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0074】

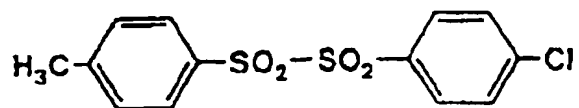
【化49】



【0075】

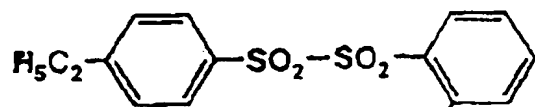
【化50】

73



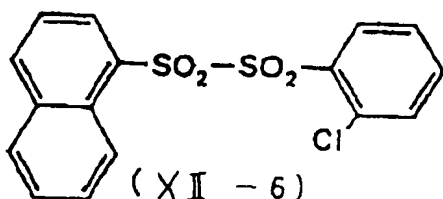
(XII - 4)

*【0076】
【化51】



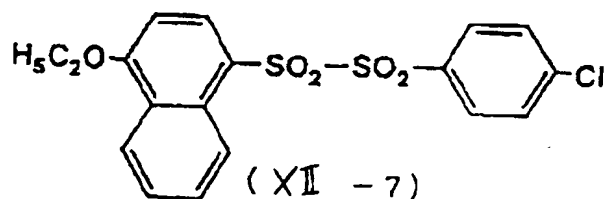
(XII - 5)

10



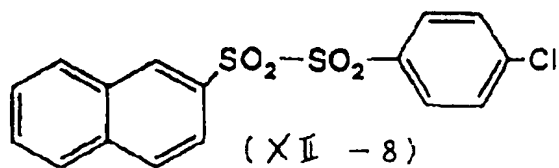
(XII - 6)

20

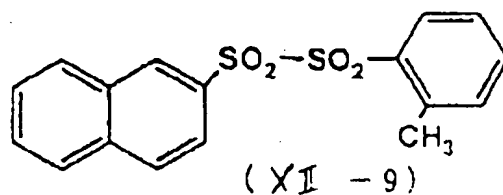


(XII - 7)

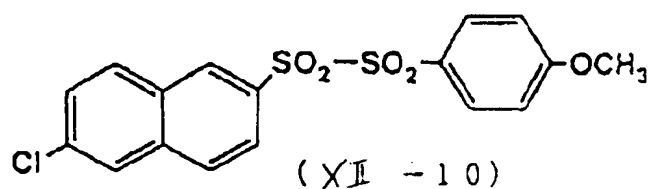
*



(XII - 8)



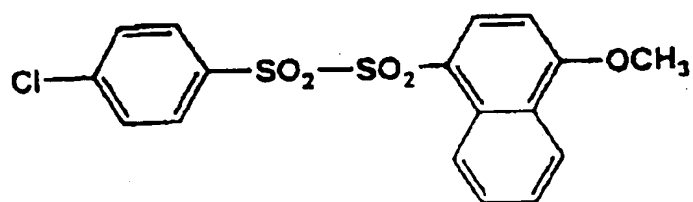
(XII - 9)



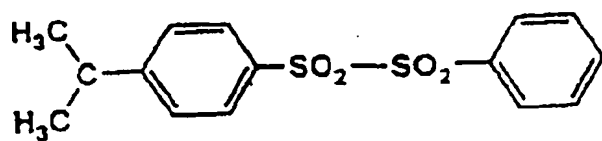
(XII - 10)

【0077】

* * 【化52】



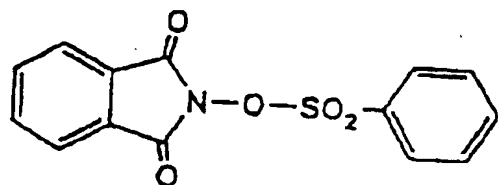
(XII - 11)



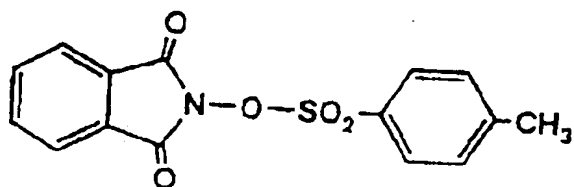
(XII - 12)

【0078】

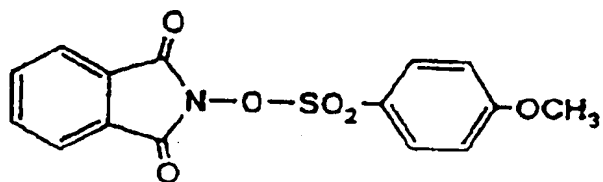
【化53】



(XIII - 1)



(XIII - 2)

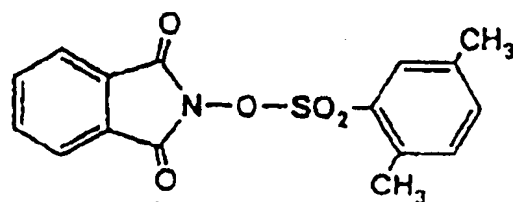


(XIII - 3)

【0079】

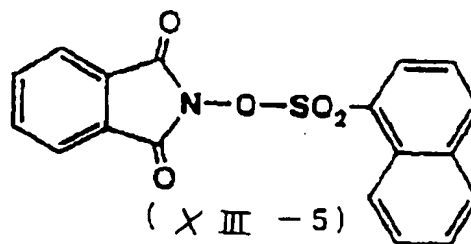
【化54】

20



(XIII - 4)

30



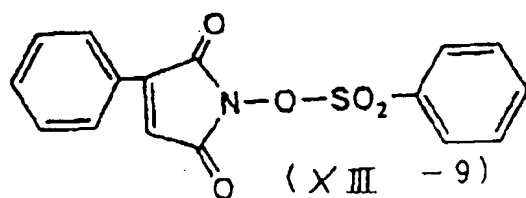
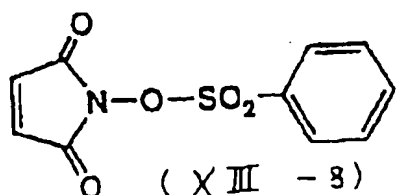
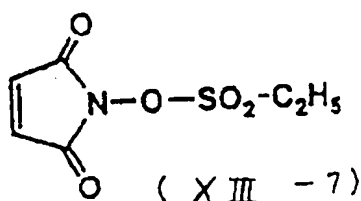
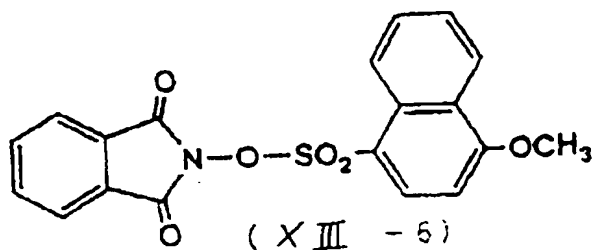
(XIII - 5)

【0080】

【化55】

40

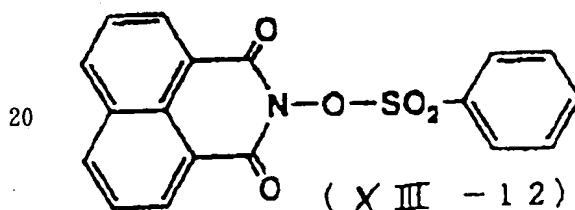
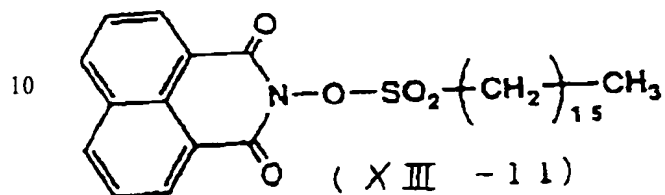
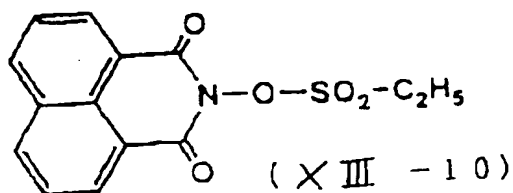
77



【0081】

【化56】

78



【0082】これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全固形分を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～2.0重量%の範囲で使用される。

【0083】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、前記酸を発生する化合物の光酸発生効率を増大させる化合物（増感剤）、染料、顔料、可塑剤、更にポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する目的で公知の種々の化合物を使用することができる。増感剤としては、ピレン、ペリレン等の電子供与性化合物、あるいはメロシアニン色素、シアニン色素等を使用できるが、これらに限定されるものではない。これらの増感剤と前記成分（b）との割合は、好ましくはモル比で0.01/1～20/1、重量比で0.1/1～5/1の範囲である。また、本発明のポジ型感光性組成物には着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油溶性染料又は塩基性染料がある。具体的には、例えばオイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエンタル化学工業（株）製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げるができる。

【0084】これらの染料は、感光性組成物の全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。また、本発明のポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する化合物としては、環状酸無水物、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を好ましくは感光性組成物の全固形分に対し1~15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度まで高めることができる。更に露光部と未露光部との溶解性の差を出す目的で、例えば特開昭62-27829号、特開昭63-250642号、特開昭63-139343号、特願平2-177031号、特願平2-1381150号、特願平2-181151号、特願昭59-45439号、特開昭63-139343号、特開昭48-39003号、特開昭51-120714号、特開昭53-133429号、特開昭55-126236号、特開平1-106038号、特開昭64-57258号等の公報又は明細書に記載の酸により加水分解され、アルカリ可溶となる化合物を使用することができる。

【0085】本発明のポジ型感光性組成物は、平版印刷版用の材料として使用する場合には上記各成分を溶解する溶剤に溶かして、支持体上に塗布する。また、半導体等のレジスト材料用としては、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエン、酢酸エチル、ジオキサンなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。溶媒中の上記成分(添加物を含む全固形分)の濃度は、好ましくは2~50重量%である。また、塗布して使用する場合、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5~3.0g/m²、またフォトレジストについていえば一般的に固形分として0.1~3.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、感光性は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0086】本発明のポジ型感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、例えば、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、銅などのような金属板、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。アルミニウム板の表面をワイヤブラシングレイニング、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシ粗面化するブラシングレイニング、ボールグレイニング、液体ホーニングによるグレイニング、バフグレイニング等の機械的方法、HFやAlCl₃、HClをエッチャントとするケミカルグレイニング、硝酸又は塩酸を電解液とする電解グレイニングやこれらの粗面化法を複合させて行った複合グレイニングによって表面を砂目立てした後、必要に応じて酸又はアルカリによりエッチング処理され、引き続き硫酸、リン酸、クロム酸、スルファミン酸又はこれらの混酸中で直流又は交流電源にて陽極酸化を行い、アルミニウム表面に強固な不動態皮膜を設けたものが好ましい。また、砂目立て処理、陽極酸化後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。

【0087】このような不動態皮膜自体でアルミニウム表面は親水化されるが、更に必要に応じて米国特許第2,714,066号明細書や米国特許第3,181,461号明細書に記載されている珪酸塩処理(珪酸钠トリウム、珪酸カリウム)、米国特許第2,946,638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許1,108,559号明細書に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,443号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号明細書や英国特許第1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-16291号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属イオンとの錯体による下塗処理、特開昭5

9-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているシリケート電着を挙げることができる。

【0088】本発明のポジ型感光性組成物は公知の塗布技術により上記の支持体上に塗布される。上記の塗布技術の例としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプレー塗布法等を挙げることができる。上記のようにして塗布されたポジ型感光性組成物の層は、40～150℃で30秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥される。成分(a)と成分(b)との架橋は、感光性組成物の塗布、乾燥時に熱をかける方法又は塗布乾燥後に熱をかける方法等が挙げられる。加熱は、好ましくは60℃以上、更に好ましくは80℃以上で、30秒以上、好ましくは、2分以上行なう。本発明のポジ型感光性組成物をフォトレジストとして使用する場合には銅板又は銅メッキ板、シリコン板、ステンレス板、ガラス板等の種々の材質の基板を支持体として用いることができる。

【0089】本発明のポジ型感光性組成物を含む感光性平版印刷版又はフォトレジスト等は、通常、像露光、現像工程を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。フォトレジスト用の光源としては、g線、i線、Deep-UV光が好ましく使用される。また、高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。本発明のポジ型感光性組成物の現像に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤や、テトラアルキルアンモニウムハイドライドなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

【0090】

*

表 1

感光液 線 状 高 分 子 ビニルエー 光酸発生剤

*【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、高い感光性を有し、かつ、広範囲の波長光の使用が可能である。

【0091】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明内容がこれにより限定されるものではない。

実施例1～24、比較例1～3

厚さ0.24mmの2Sアルミニウム板を80℃に保った第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化を行った。次の下記表1に示される化合物を用いて、下記処方のおりに27種類の感光液[A]～1～[A]～24、[A']～1～[A']～3を調製した。この感光液を陽極酸化したアルミニウム板上に塗布し、100℃で10分間乾燥して各々の感光性平版印刷版を作成した。このときの塗布量は全て乾燥重量で1.7g/m²になるように調整した。

感光液処方[A]

| | |
|---------------|--------|
| 表1の線状高分子 | 2.0 g |
| 表1のビニルエーテル化合物 | 0.4 g |
| 表1の光酸発生剤 | 0.1 g |
| ジオキサン | 50.0 g |
| メタノール | 15.0 g |

乾燥時の熱による感光層の架橋を確認するため、得られた感光性平版印刷版を表2に示す溶媒に5分間浸漬し、水洗したあと塗膜の溶解状態を観察した。その結果を表2に示す。○は溶解、△は一部溶解（膜減り）、×は不溶を表す。次に、得られた感光性平版印刷版の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から20秒露光を行なった。露光した感光性平版印刷版を120℃で5分加熱した後、以下の組成の現像液原液

(Y) :

| | |
|------------|------|
| 水 | 80 g |
| トリエタノールアミン | 3 g |
| トープチルナフタレン | |
| スルホン酸ナトリウム | 8 g |
| ベンジルアルコール | 9 g |

の2倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬し、現像したところ、本発明の感光性組成物はすべて鮮明なポジ画像が得られた。結果を表3に示す。

【0092】

【表1】

| | | テル化合物 | |
|-------|-------|---|------------|
| 実施例 1 | [A]-1 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=2.8万 | II-11 X-21 |
| 2 | 2 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=30/10/60 (重量%)、分子量Mw=2.9万 | II-11 X-21 |
| 3 | 3 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=35/5/60 (重量%)、分子量Mw=2.7万 | II-11 X-21 |
| 4 | 4 | アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=3.2万 | II-11 X-21 |
| 5 | 5 | アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=30/10/60 (重量%)、分子量Mw=2.9万 | II-11 X-21 |
| 6 | 6 | アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=35/5/60 (重量%)、分子量Mw=3.5万 | II-11 X-21 |
| 7 | 7 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万 | II-11 X-21 |
| 8 | 8 | イタコン酸/p-(2-ヒドロキシエ チル)スチレン/アクリル酸メ チル=15/20/65 (重量%)、 分子量Mw=4.2万 | II-11 X-21 |
| 9 | 9 | マレイン酸/p-ヒドロキシスチ レン/アクリル酸エチル= 15/50/35 (重量%)、分子量Mw =3.2万 | II-11 X-21 |
| 10 | 10 | アクリル樹脂「カルボセットXL -44」グッドリッチ社製 | II-11 X-21 |
| 11 | 11 | アクリル樹脂「カルボセット 525」グッドリッチ社製 | II-11 X-21 |
| 12 | 12 | アクリル樹脂「カルボセット 526」グッドリッチ社製 | II-11 X-21 |
| 13 | 13 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万 | II-9 X-21 |
| 14 | 14 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 | II-35 X-21 |

85

86

| | | | | |
|------|--------|---|--------|---------|
| | | (重量%)、分子量 $M_w=4.2$ 万 | | |
| 15 | 15 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量 $M_w=4.2$ 万 | VII-9 | XI-32 |
| 16 | 16 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ シエチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量 $M_w=4.2$ 万 | VII-11 | X-21 |
| 17 | 17 | 同上 | VII-3 | X-22 |
| 18 | 18 | 同上 | VII-6 | X-22 |
| 19 | 19 | 同上 | VII-13 | VIII-3 |
| 20 | 20 | 同上 | II-11 | X-22 |
| 21 | 21 | 同上 | II-11 | IX-8 |
| 22 | 22 | 同上 | II-4 | XII-10 |
| 23 | 23 | 同上 | II-17 | XIII-12 |
| 24 | 24 | メタクリル酸/ベンジルメタ クリレート=20/80(重量%) 分子量2.8万、1g及び メタクリル酸/2-ヒドロ キシエチルメタクリレート =50/50(重量%) 分子量 2.2万、1g | II-11 | X-21 |
| 比較例1 | [A']-1 | メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量 $M_w=4.2$ 万 | II-11 | なし |
| 2 | 2 | メタクリル酸/メチルメタク リレート=40/60(重量%)、 分子量 $M_w=3.2$ 万 | II-11 | X-21 |
| 3 | 3 | 2-ヒドロキシエチルメタクリ レート/ベンジルメタクリレ ート=20/80(重量%)、 分子量 $M_w=4.3$ 万 | II-12 | X-21 |

【0093】

* * 【表2】

表2 乾燥塗膜の溶解性

| | Y/水(1/2) | メチルエチルケトン | ジオキサン | トルエン |
|------|----------|-----------|-------|------|
| 実施例1 | × | × | × | × |
| 2 | × | × | × | × |
| 3 | × | × | × | × |
| 4 | × | × | × | × |
| 5 | × | × | × | × |
| 6 | × | × | × | × |
| 7 | × | × | × | × |
| 8 | × | × | × | × |
| 9 | × | × | × | × |
| 10 | × | × | × | × |
| 11 | × | × | × | × |
| 12 | × | × | × | × |
| 13 | × | × | × | × |

| 87 | | | | 88 |
|-------|---|---|---|----|
| 14 | × | × | × | × |
| 15 | × | × | × | × |
| 16 | × | × | × | × |
| 17 | × | × | × | × |
| 18 | × | × | × | × |
| 19 | × | × | × | × |
| 20 | × | × | × | × |
| 21 | × | × | × | × |
| 22 | × | × | × | × |
| 23 | × | × | × | × |
| 24 | × | × | × | × |
| 比較例 1 | × | × | × | × |
| 2 | ○ | ○ | ○ | △ |
| 3 | × | ○ | ○ | △ |

【0094】

* * 【表3】

表 3

| | 画像性能 | グレースケールの段数 |
|-------|---------------------|------------|
| 実施例 1 | 鮮明なポジ画像 | 10 |
| 2 | 鮮明なポジ画像 | 9 |
| 3 | 鮮明なポジ画像 | 8 |
| 4 | 鮮明なポジ画像 | 11 |
| 5 | 鮮明なポジ画像 | 11 |
| 6 | 鮮明なポジ画像 | 10 |
| 7 | 鮮明なポジ画像 | 12 |
| 8 | 鮮明なポジ画像 | 12 |
| 9 | 鮮明なポジ画像 | 12 |
| 10 | 鮮明なポジ画像 | 10 |
| 11 | 鮮明なポジ画像 | 8 |
| 12 | 鮮明なポジ画像 | 9 |
| 13 | 鮮明なポジ画像 | 9 |
| 14 | 鮮明なポジ画像 | 10 |
| 15 | 鮮明なポジ画像 | 10 |
| 16 | 鮮明なポジ画像 | 4 |
| 17 | 鮮明なポジ画像 | 7 |
| 18 | 鮮明なポジ画像 | 6 |
| 19 | 鮮明なポジ画像 | 4 |
| 20 | 鮮明なポジ画像 | 13 |
| 21 | 鮮明なポジ画像 | 2 |
| 22 | 鮮明なポジ画像 | 5 |
| 23 | 鮮明なポジ画像 | 7 |
| 24 | 鮮明なポジ画像 | 3 |
| 比較例 1 | 露光部、未露光部とも不溶 | |
| 2 | 露光部、未露光部とも溶解 | |
| 3 | 露光部、未露光部とも膜減り（画像なし） | |

【0095】実施例25～28

厚さ2mmのシリコンウェハ上に感光液〔A〕-1、〔A〕-4、〔A〕-7及び〔A〕-16をスピナーで塗布し、120℃で2分間乾燥させ、乾燥時の膜厚が1g/m²になるように調整した。得られたレジストを波長436nmの単色光を用いた縮小投影露光装置（ステ

ッパー）を用いて露光し、その後120℃で3分間加熱した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.4%水溶液で60秒現像することにより、レジストパターンを形成させた。その結果、すべてのサンプルにおいて0.7μmのライン及びスペースの良好なパターンが得られた。

実施例 29

実施例 17 で得られた感光性平版印刷版を感光層上に濃度差 0.15 のグレースケールを密着させ、2 KW の高圧水銀灯で 50 cm の距離から 20 秒間露光を行った。露光した感光性平版印刷版を 120℃ で 5 分加熱した後、Y-3C (商品名：富士写真フィルム (株) 製) の 2 倍希釈水溶液で 25℃ において、20 秒、30 秒、1 分、2

分、5 分、10 分と現像時間を変えて現像した。その結果、すべてにおいて良好なポジ画像が得られ、グレースケール段数はすべて 13 段であった。以上の結果により、本発明のポジ型感光性組成物は高感度であり、鮮明なポジ画像が得られた。また、実施例 29 よりポジ型感光性組成物の現像ラチチュードは広いことがわかった。